

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of :  
Yeong-kwan Kim et al. :  
Serial No.: [NEW] : Attn: Applications Branch  
Filed: Oct. 8, 1999 : Attorney Docket No.: SEC.637  
For: METHOD FOR MANUFACTURING THIN FILM

JCS98 U.S. PTO  
09/414526  
10/08/99

**CLAIM OF PRIORITY**

Honorable Assistant Commissioner for Patents and Trademarks,  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicants, in the above-identified application, hereby claim the priority date  
under the International Convention of the following Korean application:

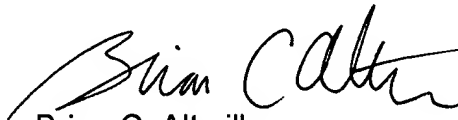
Appln. No. 98-43353 filed October 16, 1998

as acknowledged in the Declaration of the subject application.

A certified copy of said application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

JONES VOLENTINE, LLP

  
Brian C. Altmiller  
Registration No. 37,271

12200 Sunrise Valley Drive, Suite 150  
Reston, Virginia 20191  
Tel. (703) 715-0870  
Fax. (703) 715-0877

Dated: October 8, 1999



## **KOREAN INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

Application Number: 98-43353

Date of Application: 16 October 1998

Applicant(s): Samsung Electronics Co., Ltd.

2 November 1998

**COMMISSIONER**

## PATENT APPLICATION

[Application No.] 98-43353  
[Filing Date] 16 October 1998  
[IPC] C23C  
[Title] Method for manufacturing thin film

[Applicant]

Name: Samsung Electronics Co., Ltd.  
President: Jong-yong Yun  
Applicant code: 14001979  
Applicant type: Korean Corporation  
Telephone No.: 0331-200-3443  
Zip code: 442-373  
Address: 416, Maetan-dong, Paldal-gu, Suwon-city, Kyungki-do  
Republic of Korea  
Nationality: Rep. Of Korea

[Attorney]

Name: Young-pil Lee  
Attorney's code: H228  
Telephon No.: 02-588-8585  
Zip code: 137-073  
Address: 1571-18, Seocho-dong, Seocho-gu, Seoul, Rep. Of Korea

Name: Suk-heum Kwon  
Attorney's code: A409  
Telephon No.: 02-588-8585  
Zip code: 137-073  
Address: 1571-18, Seocho-dong, Seocho-gu, Seoul, Rep. Of Korea

Name: Sang-bin Jeong  
Attorney's code: K206  
Telephon No.: 02-588-8585  
Zip code: 137-073  
Address: 1571-18, Seocho-dong, Seocho-gu, Seoul, Rep. Of Korea

[Inventor]

Name: Yeong-kwan Kim  
Resident Reg.No.: 650207-1017212  
Zip Code: 463-050  
Address: 112-1501, Hanshin Apt., 87, Seohyun-dong, Bundang-gu, Sungnam-city, Kyungki-do, Rep. of Korea

Nationality: Republic of Korea

Name: Sang-in Lee

Resident Reg.No.: 580215-1347512

Zip Code: 442-372

Address: 104-706, Hankuk 1-cha Apt., Maetan 2-dong, Paldal-gu,  
Suwon-city, Kyungki-do, Rep. of Korea

Nationality: Republic of Korea

Name: Chang-soo Park

Resident Reg.No.: 620908-1024427

Zip Code: 442-070

Address: 101-410, Samsung Apt., 366, Ingye-dong, Paldal-gu,  
Suwon-city, Kyungki-do, Rep. of Korea

Nationality: Republic of Korea

Name: Sang-min Lee

Resident Reg.No.: 700201-1122911

Zip Code: 135-120

Address: 202, 557-5, Shinsa-dong, Kangnam-gu, Seoul,  
Rep. of Korea

Nationality: Republic of Korea

[Application Order] I/We file as above according to Art. 42 of the Patent Law.

Attorney	Young-pil Lee	(seal)
Attorney	Seok-heum Kwon	(seal)
Attorney	Sang-bin Jeong	(seal)

[Request for Examination] I/We request for examination as above according to Art. 60  
of the Patent Law.

Attorney	Young-pil Lee	(seal)
Attorney	Seok-heum Kwon	(seal)
Attorney	Sang-bin Jeong	(seal)

[Receiver] Commissioner

[Fee]

Basic page:	20 Sheet(s)	29,000 won
Additional page:	2 Sheet(s)	2,000 won
Priority claiming fee:	0 Case(s)	0 won
Examination fee:	14 Claim(s)	557,000 won
Total:		588,000 won

[Enclosures]

- 1. Abstract and Specification ( and Drawings) 1 copy each
- 2. Floppy diskette including Application cover,  
Abstract and Specification (and Drawings) 1 copy
- 3. Power of Attorney (and translation thereof)

JCS98 U.S. PTO  
09/414526  
10/08/99

대한민국 특허청  
KOREAN INDUSTRIAL  
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

출원 번호 : 1998년 특허출원 제43353호  
Application Number

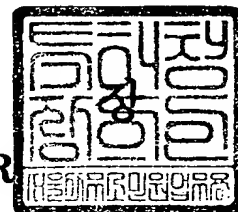
출원 년 월 일 : 1998년 10월 16일  
Date of Application

출원인 : 삼성전자주식회사  
Applicant(s)



1998 년 11 월 2 일

특 허 청  
COMMISSIONER



## 특허출원서

【출원번호】 98-043353

【출원일자】 1998/10/16

【국제특허분류】 C23C

【발명의 국문명칭】 박막 제조방법

【발명의 영문명칭】 Method for manufacturing thin film

### 【출원인】

【국문명칭】 삼성전자 주식회사

【영문명칭】 Samsung Electronics Co., Ltd.

【대표자】 윤종용

【출원인코드】 14001979

【출원인구분】 국내상법상법인

【전화번호】 0331-200-3443

【우편번호】 442-373

【주소】 경기도 수원시 팔달구 매탄동 416번지

【국적】 KR

### 【대리인】

【성명】 이영필

【대리인코드】 H228

【전화번호】 02-588-8585

【우편번호】 137-070

【주소】 서울특별시 서초구 서초동 1571-18

### 【대리인】

【성명】 권석흠

【대리인코드】 A409

【전화번호】 02-588-8585

【우편번호】 137-070

【주소】 서울특별시 서초구 서초동 1571-18

### 【대리인】

【성명】 정상빈

【대리인코드】 K206

【전화번호】 02-588-8585

【우편번호】 137-073

【주소】 서울특별시 서초구 서초동 1571-18

### 【발명자】

【국문성명】 김영관

【영문성명】 KIM, Yeong Kwan

【주민등록번호】 650207-1017212

【우편번호】 463-050

【주소】 경기도 성남시 분당구 서현동 87번지 한신아파트 112동 1501호

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 이상인  
【영문성명】 LEE, Sang In  
【주민등록번호】 580215-1347512  
【우편번호】 442-372  
【주소】 경기도 수원시 팔달구 매탄2동 한국1차아파트 104동 706호  
【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 박창수  
【영문성명】 PARK, Chang Soo  
【주민등록번호】 620908-1024427  
【우편번호】 442-070  
【주소】 경기도 수원시 팔달구 인계동 366 삼성아파트 101동 410호  
【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 이상민  
【영문성명】 LEE, Sang Min  
【주민등록번호】 700201-1122911  
【우편번호】 135-120  
【주소】 서울특별시 강남구 신사동 557-5번지 202호  
【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인	이영필 (인)
대리인	권석흥 (인)
대리인	정상빈 (인)

【심사청구】 특허법 제60조의 규정에 의하여 위와 같이 출원심사를 청구합니다.

대리인	이영필 (인)
대리인	권석흥 (인)
대리인	정상빈 (인)

【수신처】 특허청장 귀하

【수수료】

【기본출원료】 20 면	29,000 원
【가산출원료】 2 면	2,000 원
【우선권주장료】 0 건	0 원
【심사청구료】 14 항	557,000 원
【합계】 588,000 원	

【첨부서류】 1. 요약서, 명세서(및 도면) 각 1통

2. 출원서 부분, 요약서, 명세서(및 도면)을 포함하는 FD부분 1통

3. 위임장(및 동 번역문)

## 【요약서】

### 【요약】

본 발명의 박막 제조 방법은 기판을 반응 챔버 내에 로딩시킨후 상기 반응 챔버에 로딩된 기판의 표면을 특정 원자로 종단처리하는 단계를 포함한다. 상기 종단 처리된 기판이 포함된 반응 챔버에 제1 반응물을 주입하여 상기 종단처리된 기판 상에 제1 반응물을 화학흡착시킨다. 이어서, 상기 종단처리된 기판 상에 물리 흡착된 제1 반응물을 제거한 후 상기 제1 반응물이 화학흡착된 기판을 포함하는 반응 챔버에 제2 반응물을 주입하여 상기 화학흡착된 제1 반응물과 상기 제2 반응물의 화학치환 또는 반응에 의하여 고체 박막을 형성한다. 본 발명의 박막 제조 방법에 의하면, 기판 상에 박막내 및 계면에 불순물 및 물리적 결함이 발생하지 않거나 적은 상태에서 박막을 성장시킬 수 있다.

### 【대표도】

도 2



## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

박막 제조 방법

### 【도면의 간단한 설명】

도 1 내지 도 4는 본 발명에 의한 박막 제조 방법을 설명하기 위하여 도시한 도면들이다.

도 5는 본 발명의 박막 제조 방법에 이용된 박막 제조 장치를 설명하기 위하여 도시한 개략도이다.

도 6은 본 발명의 박막 제조 방법을 설명하기 위하여 도시한 흐름도이다.

도 7 및 도 8은 각각 본 발명 및 종래 기술에 의한 박막 제조방법에 의하여 제조된 알루미늄 산화막의 엑스피에스(XPS) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 9는 본 발명에 의하여 제조된 알루미늄 산화막을 유전막으로 채용한 커패시터의 누설전류 특성을 도시한 그래프이다.

도 10은 본 발명에 의하여 제조된 알루미늄 산화막을 유전막으로 채용한 커패시터의 커패시턴스를 나타내는 그래프이다.

### 【발명의 상세한 설명】

#### 【발명의 목적】

#### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 반도체 소자에 이용되는 박막 제조 방법에 관한 것으로, 특히 박막내 및 계면에 불순물 및 물리적 결함의 발생을 억제할 수 있는 박막 제조 방법에

관한 것이다.

일반적으로, 박막(thin film)은 반도체 소자의 유전막(dielectric film), 액정표시소자(liquid-crystal display)의 투명한 도전체(transparant conductor) 및 전자 발광 박막 표시 소자(electroluminescent thin film display)의 보호층(protective layer) 등으로 다양하게 사용된다.

특히, 반도체 소자의 유전막으로 쓰이는 박막은 높은 커패시턴스 및 작은 누설전류를 얻기 위하여 유전막내 및 계면에 불순물과 물리적 결함이 없어야 하고, 스텝 커버리지(step coverage)와 균일도(uniformity)가 좋아야 한다. 이에 따라, 반도체 소자에 유전막으로 이용되는 박막은 박막을 구성하는 원자가 함유된 반응물의 이동이 충분히 이루어지는 표면 운동 영역에서 이루어져야 하며, 이는 흔히 화학기상증착법을 이용하여 형성한다. 그러나, 일반적인 화학증착법을 이용하여 박막을 제조할 경우, 제조시 반응물을 구성하는 화학 리간드(chemical ligand)에 함유된 원자가 잔류하여 박막 내에 불순물이 생기는 문제가 있다.

이를 극복하기 위하여, 박막을 증착하고자 하는 기판의 표면에 반응물을 주기적으로 공급하여 표면 운동 영역을 활성화하는 증착법이 제안되었다. 이 증착법으로는 원자층 증착법(atomic layer deposition: ALD), 사이클릭 화학기상증착법(cyclic chemical vapor deposition :CCVD), 디지털 화학기상증착법(digital chemical vapor deposition :DCVD ), 어드밴스트 화학기상증착법(advanced chemical vapor deposition :ACVD ) 등이 있다.

그러나, 상술한 종래의 증착법을 그대로 이용할 경우, 박막 제조시 박막내

및 계면에 불순물 및 물리적 결함이 발생하여 박막의 특성이 떨어지는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

따라서, 본 발명의 기술적 과제는 박막내 및 계면에 불순물 및 물리적 결함의 발생을 억제 또는 제거할 수 있는 박막 제조 방법을 제공하는 데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 박막 제조 방법은 기판을 반응 챔버 내에 로딩시킨후 상기 반응 챔버에 로딩된 기판의 표면을 특정 원자로 중단처리하는 단계를 포함한다. 상기 중단 처리된 기판이 포함된 반응 챔버에 제1 반응물을 주입하여 상기 중단처리된 기판 상에 제1 반응물을 화학흡착시킨다. 이어서, 상기 중단처리된 기판 상에 물리 흡착된 제1 반응물을 제거한 후 상기 제1 반응물이 화학흡착된 기판을 포함하는 반응 챔버에 제2 반응물을 주입하여 상기 화학흡착된 제1 반응물과 상기 제2 반응물의 화학치환 또는 반응에 의하여 고체 박막을 형성한다.

상기 반응 챔버에 기판을 로딩하기 전에 상기 기판의 표면에 흡착 또는 형성되어 있는 이물질층을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 고체 박막을 형성한 후 상기 고체박막 형성시 발생한 중간반응물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 중단처리시 상기 특정원자, 예컨대 산소 또는 질소 원자를 포함하는 가스로 2회 이상 반복주입하여 수행할 수도 있다.

상기 기판을 구성하는 원자와 상기 특정 원자와의 결합에너지는 상기 제1 반

응물을 구성하는 리간드와 상기 기판을 구성하는 원자와의 결합에너지보다 크게 구성한다. 상기 고체박막은 단원자 박막, 단원자 산화물, 복합 산화물, 단원자 질화물 및 복합 질화물로 이루어진 일군에서 선택된 어느 하나이다.

본 발명의 박막 제조 방법에 의하면, 기판 상에 박막내 및 계면에 불순물 및 물리적 결합이 발생하지 않거나 적은 상태에서 박막을 성장시킬 수 있다.

이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다.

도 1 내지 도 4는 본 발명에 의한 박막 제조 방법을 설명하기 위하여 도시한 도면들이다.

도 1을 참조하면, 반도체 기판, 예컨대 실리콘 기판을 반응 챔버에 로딩한다. 그런데, 반응 챔버내에 로딩된 실리콘 기판의 표면은 박막 형성을 위한 예비 가열 후, 실리콘 기판의 표면에는 실리콘 원자와 결합되지 않는 실리콘 땀글링 본드들이 존재한다. 특히, 도 1에 도시한 바와 같이 실리콘 땀글링 본드에는 산소, 탄소 또는 수소 원자 등이 결합되어 실리콘 기판의 표면이 불순물로 오염될 수도 있다. 이렇게 계면에 존재하는 산소, 탄소 또는 수소 원자등의 불순물은 박막을 성장시킴에 있어 박막내 및 계면에 물리적 결합을 생성시키는 초기 씨드가 된다. 그러므로, 불순물 양을 줄어야 박막 전체의 결합밀도를 낮출 수 있다. 이에 따라, 실리콘 기판의 표면을 최적의 조건, 즉 실리콘 기판의 표면에 균일한(homogeneous) 박막 성장이 진행될 수 있는 조건을 만들어야 한다.

도 2를 참조하면, 실리콘 기판의 표면에 균일한 박막 성장이 이루어지게 상기 땀글링 본드에 산소 가스 또는 질소 가스를 플러싱하여 실리콘 땀글링 본드를

산소 원자 또는 질소 원자로 포화시켜 종단처리한다. 즉, 후공정에서 산화막을 증착할때에는 산소로 종단처리하고, 질화막을 증착할때는 질소로 종단처리한다. 도 2에서는 편의상 산소 원자로 종단시키는 것만을 도시하였다.

이렇게 되면, 도 1에서와 같은 실리콘 땡글링 본드들과 결합된 탄소 또는 수소 원자들은 산소 원자 또는 질소 원자와 치환되거나, 실리콘 땡글링 본드들이 산소 또는 질소 원자와 결합한다. 결과적으로, 실리콘 기판의 표면에는 실리콘 땡글링 본드들이 산소 또는 질소 원자와 결합된 상태가 된다. 왜냐하면, 상기 산소 또는 질소 원자와 실리콘 원자간의 결합이 표 1에 도시된 바와 같이 상기 탄소 또는 수소 원자와 실리콘 원자간의 결합보다 결합력이 강하기 때문이다. 다시 말하면, 상기 기판을 구성하는 실리콘 원자와 상기 특정 원자와의 결합에너지는 상기 제1 반응물을 구성하는 리간드(CH<sub>3</sub>)의 탄소원자와 상기 기판을 구성하는 원자와의 결합에너지보다 크기 때문이다.

【표 1】

25℃에서의 원소들간의 결합분리에너지

결합(bond)	결합분리에너지 (kJ/mol)	결합(bond)	결합분리에너지 (kJ/mol)
Al-C	255	Si-C	435
Al-O	512	Si-O	798
Al-H	285	Si-H	298.49
Al-N	297	Si-N	439

이와 같이 실리콘 기판의 표면을 산소 원자로 종단시키게 되면, 실리콘 기판의 표면이 균질한 상태가 되어 후에 형성되는 박막내 및 계면에 불순물 및 물리적

결함의 발생을 억제하면서 박막이 균일하게 형성된다.

도 3을 참조하면, 종단 처리된 실리콘 기판이 로딩된 반응 챔버에 제1 반응물, 예컨대 TMA[trimethylaluminum,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ]을 공급한 후 퍼지하여 물리흡착된 제1 반응물을 제거한다. 이렇게 되면, 실리콘 기판 상에는 화학흡착된 제1 반응물만 남게 된다. 상기 제1 반응물의  $\text{CH}_3$ 는  $\text{Si-O-CH}_3$ 기 또는  $\text{Si-O-Al-CH}_3$ 기 등의 여러 가지 형태로 존재하게 된다.

도 4를 참조하면, 상기 제1 반응물이 화학흡착된 실리콘 기판을 포함하는 반응 챔버에 제2 반응물, 예컨대 수증기( $\text{H}_2\text{O}$ )를 주입한 후 퍼지하여 물리 흡착된 제2 반응물을 제거한다. 이렇게 되면, 상기 화학흡착된 제1 반응물과 상기 제2 반응물의 화학치환 또는 반응에 의하여 고체 박막, 예컨대 알루미늄 산화막( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )과 중간 반응물, 예컨대  $\text{CH}_4$ 기를 형성한다. 여기서, 상기  $\text{Si-O-CH}_3$ 기는 제2 반응물의 주입 및 퍼지에 의하여 제거되어 도 4와 같이  $\text{Si-O-Al-O}$  형태의 안정적인 계면이 형성된다.

이에 따라, 실리콘 기판 상에는 탄소 또는 수소 원자등의 불순물이 없고 물리적 결함이 없는 치밀한 계면이 형성되고, 이후 계속 성장되는 알루미늄 산화막은 하지막이 균일한 상태에서 증착되므로 치밀도가 향상되고 불순물 및 결함 밀도는 작게 된다. 즉, 반응물들의 화학흡착과 화학반응에 의한 리간드 치환에 의해 이루어지는 표면 반응 과정에서 매 반응물마다 하지막의 상태가 균일하기 때문에 박막의 치밀도가 높고 불순물 및 결함 밀도는 작게된다.

여기서, 본 발명의 박막 제조 방법을 이용하여 박막을 형성하는 과정을 구체

적으로 설명한다.

도 5는 본 발명의 박막 제조 방법에 이용된 박막 제조 장치를 설명하기 위하여 도시한 개략도이고, 도 6은 본 발명의 박막 제조 방법을 설명하기 위하여 도시한 흐름도이다.

먼저, 반응 챔버(30)에 기판(3), 예컨대 실리콘 기판을 로딩시킨 후 히터(5)를 이용하여 상기 기판을 120~370℃, 바람직하게는 300℃의 온도로 유지한다(스텝 100). 이때, 상기 기판을 300℃로 유지하기 위하여는 히터(5)의 온도는 약 350℃로 유지한다. 상기 기판(3)을 로딩하지 전에 상기 기판(3)의 표면에 흡착 또는 형성되어 있는 이물질층을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

다음에, 120~370℃의 공정온도를 유지한 상태에서 반응 챔버(1)에 선택적으로 밸브(9)를 작동시키고 제1 가스 라인(13) 또는 제2 가스 라인(18)을 이용하여 가스 소오스(19)의 질소 가스 또는 산소 가스를 플러싱하여 도 2에 도시한 바와 같이 실리콘 기판의 표면을 질소 또는 산소 원자로 종단처리한다(스텝 105). 상기 질소 가스 및 산소 가스의 플러싱은 2회 이상 반복주입하여 종단처리할 수 도 있다.

만약, 120~370℃의 공정온도에서 상기 질소 또는 산소 원자로 실리콘 기판의 표면을 종단처리하지 않으면, 실리콘과 후에 공급되는 제1 반응물의 CH<sub>3</sub>기가 분해되지 않아 실리콘 기판 상에 탄소 불순물이 존재하게 된다. 그리고, 도 2와 같이 실리콘 기판 상에 수소 불순물도 그대로 남게 된다.

이어서, 상기 반응 챔버(30)를 120~370℃의 공정 온도로 유지한 상태에서

제1 버블러(12) 속에 있는 제1 반응물(11), 예컨대 트리 메틸 알루미늄( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ : TMA)를 상기 반응 챔버(30)에 1m초~10초 동안, 바람직하게는 0.3초 동안 주입한다(스텝 110).

여기서, 상기 제1 반응물(11)의 주입은 버블링 방식을 이용하는데, 가스 소오스(19)의 아르곤 가스 200sccm을 캐리어 가스(carrier gas)로 20~22°C로 유지된 제1 버블러(12)에 주입하여 상기 액체 상태의 제1 반응물(11)을 가스 형태로 변경시킨 후, 밸브(9)를 선택적으로 작동시켜 제1 가스 라인(13) 및 샤워 헤드(15)를 통하여 주입한다. 이때 반응 챔버의 압력은 1~5Torr로 유지한다. 이렇게 되면, 기판(3)의 표면에 원자 크기 정도로 제1 반응물(11)이 화학흡착되며, 상기 화학흡착된 제1 반응물(11) 상에 물리 흡착 제1 반응물(11)이 형성된다.

다음에, 상기 120~370°C의 공정온도와 1~5Torr의 공정 압력을 유지한 상태에서 반응 챔버(1)에 선택적으로 밸브(9)를 작동시키고 제1 가스 라인(13) 또는 제2 가스 라인(18)을 이용하여 가스 소오스(19)의 질소 가스 400sccm을 0.1~10초동안, 바람직하게는 0.9초 동안 퍼지하여 물리 흡착된 제1 반응물을 제거한다(스텝 115).

다음에, 화학흡착된 제1 반응물이 형성된 기판이 포함된 반응 챔버에 상기 120~370°C의 공정온도와 1~5Torr의 공정 압력을 유지한 상태에서 제2 버블러(14) 속에 있는 제2 반응물(17), 예컨대 순수를 밸브(10)를 선택적으로 작동시켜 가스 라인(13) 및 샤워 헤드(15)를 통하여 1m초~10초동안, 바람직하게는 0.5초 동안 주입한다(스텝 120). 여기서, 상기 제2 반응물(17)의 주입방법은 제1 반응물의 주입



과 동일하게 버블링 방식을 이용한다. 즉, 가스 소오스(19)의 아르곤 가스 200sccm 을 캐리어 가스로 20~22℃로 유지된 제2 버블러(14)에 주입하여 상기 액체 상태의 제2 반응물(17)을 가스 형태로 변경시킨 후 제3 가스 라인(16) 및 샤워 헤드(15)를 통하여 주입한다. 이때 반응 챔버(30)의 압력은 1~5Torr로 유지한다. 이렇게 되면, 화학흡착된 제1 반응물이 형성된 기판(3) 상에 제2 반응물(17)이 화학흡착된다. 이렇게 되면, 상기 화학흡착된 제1 반응물(11)과 제2 반응물(17)은 화학치환 또는 반응에 의하여 알루미늄 산화막( $Al_2O_3$ ) 및 중간반응물( $CH_4$ )이 형성된다. 즉,  $Al-CH_3$ 의 결합은  $H_2O$ 에 의해  $Al_2O_3$ 와  $CH_4$ 가 형성되며, 상기  $CH_4$ 기는 후의 퍼지시 제거된다.

다음에, 상기 120~370℃의 공정온도와 1~5Torr의 공정 압력을 유지한 상태에서 조밀하지 않은 원자층 단위의 알루미늄 산화막이 형성된 반응 챔버(1)에 선택적으로 밸브(10)를 작동시키고 제2 가스 라인(18) 또는 제3 가스 라인(16)을 이용하여 가스 소오스(19)의 질소 가스 400sccm을 0.1~10초동안, 바람직하게는 0.6초 동안 퍼지하여 물리 흡착된 제2 반응물 및 중간반응물을 제거한다(스텝 125).

이후에, 제1 반응물 주입 단계(스텝 110)부터 물리흡착된 제2 반응물 제거단계(스텝 125)까지를 주기적(cycle)으로 반복 수행하여 적정 두께, 예컨대 10Å 내지 1000Å 정도의 박막이 형성되었는지를 확인한다(스텝 130). 적정 두께가 되면 상기 사이클을 반복하지 않고 반응 챔버의 공정온도와 공정압력을 상온 및 상압으로 유지함으로써 박막 제조 과정을 완료한다(스텝 135).

상기 제1 반응물 및 제2 반응물을 각각 트리 메틸 알루미늄( $Al(CH_3)_3$ : TMA)

및 순수( $H_2O$ )를 이용하여 알루미늄 산화막( $Al_2O_3$ )을 형성하였으나, 제1 반응물과 제2 반응물을 각각  $TiCl_4$ 와  $NH_3$ 를 이용하면  $TiN$ 막을 형성할 수 있다. 그리고, 제1 반응물 및 제2 반응물로  $MoCl_5$ 와  $H_2$ 를 이용하면  $Mo$ 막을 형성할 수 있다.

더욱이, 본 발명의 박막 제조방법에 의하면 상기 알루미늄 산화막,  $TiN$ 막,  $Mo$ 막 이외의, 단원자의 고체박막, 단원자 산화물, 복합 산화물, 단원자 질화물 또는 복합 질화물을 형성할 수 있다. 상기 단원자의 고체박막의 예로는  $Al$ ,  $Cu$ ,  $Ti$ ,  $Ta$ ,  $Pt$ ,  $Ru$ ,  $Rh$ ,  $Ir$ ,  $W$  또는  $Ag$ 를 들 수 있으며, 단원자 산화물의 예로는  $TiO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $CeO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $RuO_2$  또는  $IrO_2$ 등을 들 수 있으며, 복합 산화물의 예로는  $SrTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $SrRuO_3$ ,  $CaRuO_3$ ,  $(Ba,Sr)TiO_3$ ,  $Pb(Zr,Ti)O_3$ ,  $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ ,  $(Sr,Ca)RuO_3$ ,  $Sn$ 이 도핑된  $In_2O_3$ ,  $Fe$ 가 도핑된  $In_2O_3$  또는  $Zr$ 이 도핑된  $In_2O_3$ 을 들 수 있다. 또한, 상기 단원자 질화물의 예로는  $SiN$ ,  $NbN$ ,  $ZrN$ ,  $TaN$ ,  $Y_3N_5$ ,  $AlN$ ,  $GaN$ ,  $WN$  또는  $BN$ 을 들 수 있으며, 상기 복합 질화물의 예로는  $WBN$ ,  $WSiN$ ,  $TiSiN$ ,  $TaSiN$ ,  $AlSiN$  또는  $AlTiN$ 을 들 수 있다.

이상과 같이 본 발명의 박막 제조 방법은 제1 반응물을 주입하기 전에 실리콘 기판의 표면을 종단처리하여 실리콘 기판의 표면을 균일하게 한 상태에서 제1 반응물 주입 및 퍼지, 제2 반응물 주입 및 퍼지를 반복적으로 수행한다. 이렇게 되면, 기판 상에 박막내 및 계면에 불순물 및 물리적 결함이 발생하지 않은 상태에서 박막을 성장시킬 수 있다.

도 7 및 도 8은 각각 본 발명 및 종래 기술에 의한 박막 제조방법에 의하여 제조된 알루미늄 산화막의 엑스피에스(XPS) 분석 결과를 도시한 그래프이다.

구체적으로, 도 7은 본 발명에 의하여 제조된 알루미늄 산화막의 알루미늄 피크를 도시한 것이며, 도 8은 종래기술에 의하여 제조된 알루미늄 산화막의 알루미늄 피크를 도시한 것이다. X축은 본딩 에너지를 나타내며, Y축은 전자의 개수를 나타낸다. 도 7에 도시된 바와 같이 본 발명의 알루미늄 산화막은 표면에서 계면까지 Al-O 본딩만을 보이는데 반하여, 도 8의 종래의 알루미늄 산화막은 도 7과 비교하여 볼 때 계면에서 Al-Al 본딩을 보이고 있다. 이를 통해 본 발명에 의하면, 계면에서 산소가 결핍된 알루미늄 산화막의 형성을 억제할 수 있음을 알 수 있다.

도 9는 본 발명에 의하여 제조된 알루미늄 산화막을 유전막으로 채용한 커패시터의 누설전류 특성을 도시한 그래프이다.

구체적으로, X축은 누설 전류값을 나타내며, Y축은 8인치 웨이퍼 내에서 균등하게 배치된 20 포인트의 분포값을 나타낸다. 산소( $O_2$ )나 수증기( $H_2O$ )를 종단처리한 본 발명의 알루미늄 산화막을 유전막으로 채용한 커패시터는 균등한 분포의 누설전류특성을 나타낸다. 그리고, 질소( $N_2$ )나 암모니아( $NH_3$ )로 종단처리한 알루미늄 산화막을 유전막으로 채용한 커패시터는 부분적으로 취약한 누설전류특성을 나타낸다.

도 10은 본 발명에 의하여 제조된 알루미늄 산화막을 유전막으로 채용한 커패시터의 커패시턴스를 나타내는 그래프이다.

구체적으로, X축은 종단처리가스를 나타내며, Y축은 셀당 커패시턴스값을 나타낸다. 그리고,  $C_{max}$ 는 최대 커패시턴스를 나타내며,  $C_{min}$ 은 최소 커패시턴스를 나타낸다. 본 발명에 의하여 산소, 질소, 암모니아 또는 수증기에 의한 종단처리하여

마련된 알루미늄 산화막을 유전막으로 채용하더라도 커패시턴스값에는 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

이상, 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식으로 그 변형이나 개량이 가능하다.

#### 【발명의 효과】

상술한 바와 같이 본 발명의 박막 제조 방법에 의하면, 반응물을 주입하기 전에 실리콘 기판의 표면을 종단처리하여 실리콘 기판의 표면을 균일하게 한 상태에서 반응물 주입 및 퍼지, 제2 반응물 주입 및 퍼지를 반복적으로 수행한다. 이렇게 되면, 기판 상에 박막내 및 계면에 불순물 및 물리적 결함이 발생하지 않은 상태에서 박막을 성장시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 박막 제조 방법은 반응물을 주기적으로 공급 및 퍼지하는 모든 증착방법, 예컨대 원자층 증착법(ALD), 사이클릭 화학기상증착법(CCVD), 디지털 화학기상증착법(DCVD), 어드밴스트 화학기상증착법(ACVD)에 적용할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

(가) 기판을 반응 챔버 내에 로딩시키는 단계;

(나) 상기 반응 챔버에 로딩된 기판의 표면을 특정 원자로 중단처리하는 단계;

(다) 상기 중단 처리된 기판이 포함된 반응 챔버에 제1 반응물을 주입하여 상기 중단처리된 기판 상에 제1 반응물을 화학흡착시키는 단계; 및

(라) 상기 중단처리된 기판 상에 물리 흡착된 제1 반응물을 제거하는 단계;

(마) 상기 제1 반응물이 화학흡착된 기판을 포함하는 반응 챔버에 제2 반응물을 주입하여 상기 화학흡착된 제1 반응물과 상기 제2 반응물의 화학치환 또는 반응에 의하여 고체 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 (가) 단계 전에 상기 기판의 표면에 흡착 또는 형성되어 있는 이물질층을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 (마) 단계 후 상기 고체박막 형성시 발생한 중간반응물을 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, (나) 단계에서 상기 특정원자를 포함하는 가스로 2회 이상

반복주입하여 종단처리하는 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 특정원자는 산소 또는 질소원자인 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 기판은 실리콘 기판인 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 제1 반응물 및 제2 반응물은 각각 TMA와  $H_2O$ 인 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 기판을 구성하는 원자와 상기 특정 원자와의 결합에너지는 상기 제1 반응물을 구성하는 리간드와 상기 기판을 구성하는 원자와의 결합에너지보다 큰 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 고체박막은 단원자 박막, 단원자 산화물, 복합 산화물, 단원자 질화물 및 복합 질화물로 이루어진 일군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 박막 제조방법.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 상기 단원자 박막은 Mo, Al, Cu, Ti, Ta, Pt, Ru, Rh, Ir,

W 및 Ag로 이루어진 일군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【청구항 11】

제9항에 있어서, 상기 단원자 산화물은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuO}_2$  및  $\text{IrO}_2$ 로 이루어진 일군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【청구항 12】

제9항에 있어서, 상기 복합 산화물은  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{CaRuO}_3$ ,  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{RuO}_3$ , Sn이 도핑된  $\text{In}_2\text{O}_3$ , Fe가 도핑된  $\text{In}_2\text{O}_3$  및 Zr이 도핑된  $\text{In}_2\text{O}_3$ 로 이루어진 일군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【청구항 13】

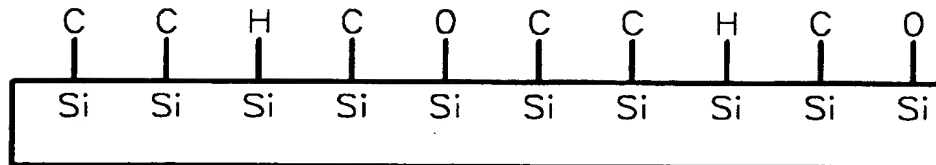
제9항에 있어서, 상기 단원자 질화물은  $\text{SiN}$ ,  $\text{NbN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TaN}$ ,  $\text{Y}_3\text{N}_5$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{GaN}$ ,  $\text{WN}$  및  $\text{BN}$ 로 이루어진 일군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【청구항 14】

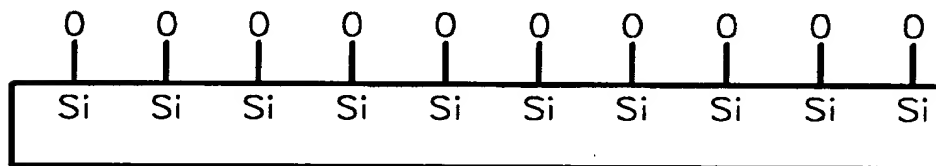
제9항에 있어서, 상기 복합 질화물은  $\text{WBN}$ ,  $\text{WSiN}$ ,  $\text{TiSiN}$ ,  $\text{TaSiN}$ ,  $\text{AlSiN}$  및  $\text{AlTiN}$ 으로 이루어진 일군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 박막 제조 방법.

【도면】

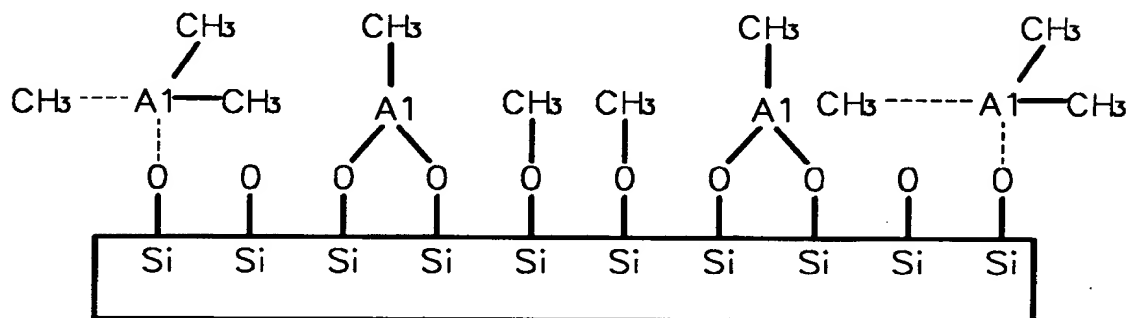
【도 1】



【도 2】

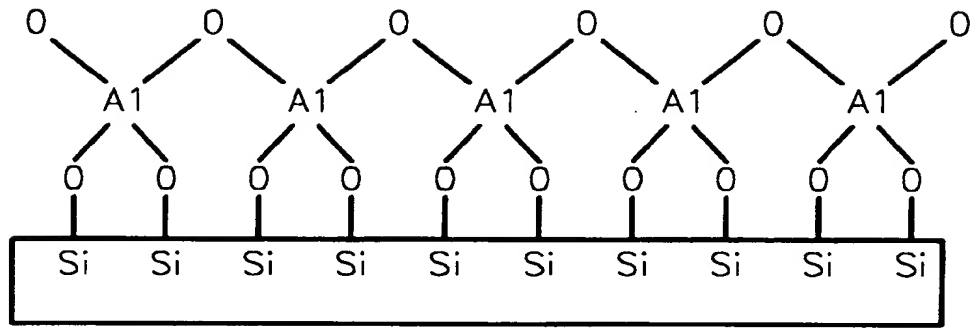


【도 3】

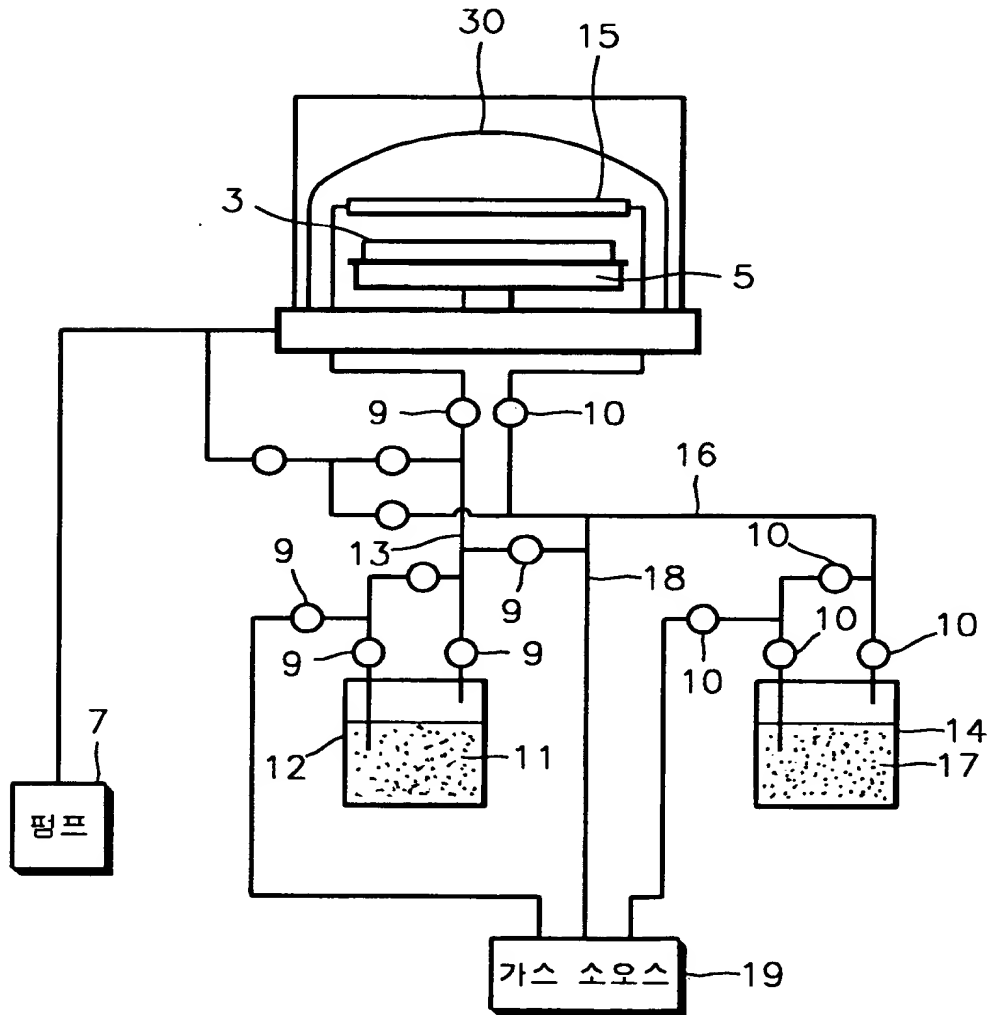


【도 4】

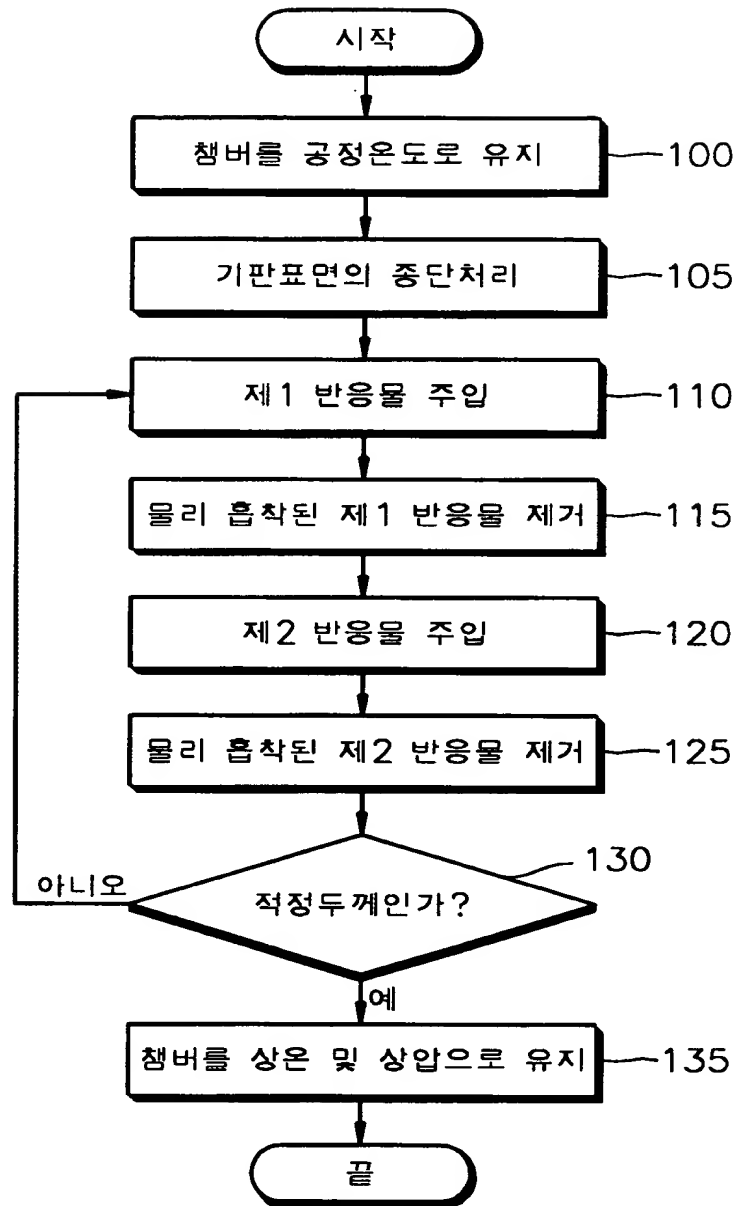




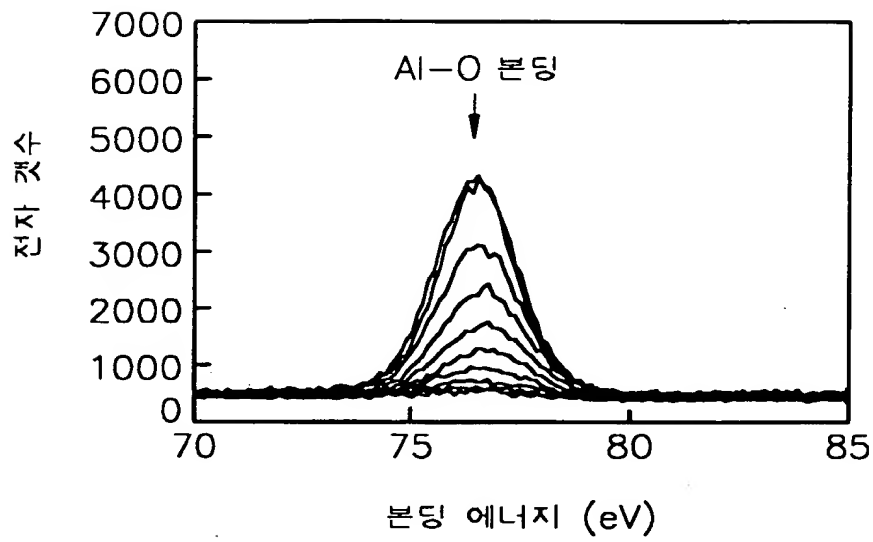
【도 5】



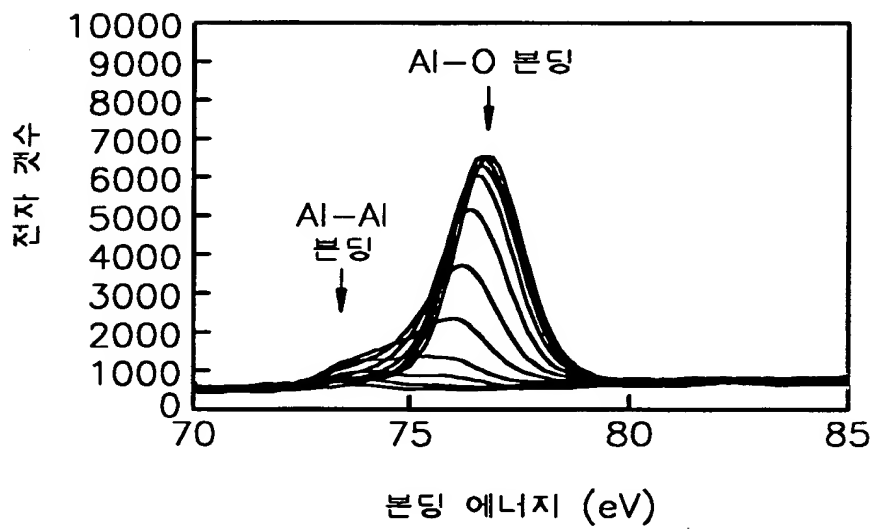
【도 6】



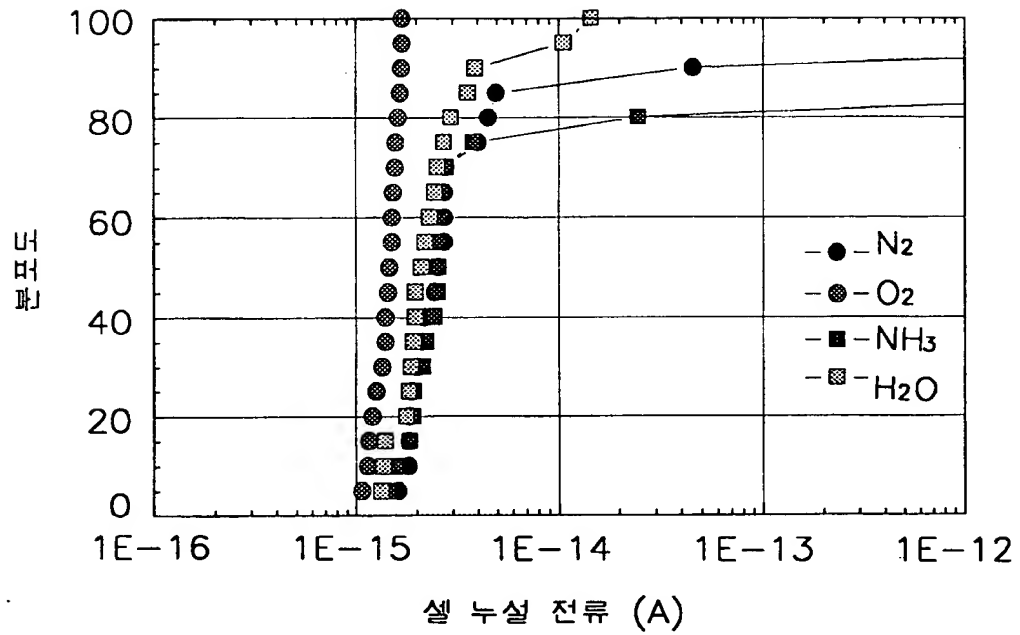
【도 7】



【도 8】



【도 9】



【도 10】

